

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
21 décembre 2000 (21.12.2000)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 00/76918 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C01B 25/37, 25/45, C23C 18/12, C09K 3/14 (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhodia Services, 25, quai Paul Doumer, F-92400 Courbevoie (FR).
- (21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/01651 (81) États désignés (*national*): CA, CN, JP, KR, SG, US.
- (22) Date de dépôt international: 14 juin 2000 (14.06.2000) (84) États désignés (*régional*): brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (25) Langue de dépôt: français Publiée: — Avec rapport de recherche internationale.
- (26) Langue de publication: français
- (30) Données relatives à la priorité: 99/07620 16 juin 1999 (16.06.1999) FR En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.
- (71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHODIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*): BRACONNIER, Jean-Jacques [FR/FR]; 80, rue Des Maraîchers, F-17140 Lagord (FR).

(54) Title: CERIUM PHOSPHATE AND/OR LANTHANUM SOL, PREPARATION METHOD AND USE FOR POLISHING

(54) Titre: SOL D'UN PHOSPHATE DE CERIUM ET/OU DE LANTHANE, PROCEDE DE PREPARATION ET UTILISATION EN POLISSAGE

(57) Abstract: The invention concerns a cerium phosphate and/or lanthanum sol, a method for preparing same and the use of said sol for polishing. The inventive sol comprises an aqueous phase; particles of a phosphate of at least a rare earth selected among cerium and lanthanum; an acid other than phosphoric acid whereof the cerium and lanthanum salts are water soluble. The method for preparing said sol consists in: continuously introducing a first solution of salts of at least said rare earth, into a second solution of phosphate ions and having an initial pH less than 2; controlling during precipitation the pH of the precipitating medium at a constant value less than 2; separating the precipitate from the reaction medium and re-dispersing it in water, then adding to the resulting dispersion at least a salt of said rare earth and said acid in an amount such that the final  $\text{PO}_4^{3-}$ /rare earth molar ratio in the dispersion is equal to 1.

(57) Abrégé: L'invention concerne un sol d'un phosphate de cérium et/ou de lanthane, un procédé de préparation d'un tel sol et l'utilisation de ce sol en polissage. Le sol de l'invention comprend une phase aqueuse; des particules d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane; un acide autre que l'acide phosphorique dont les sels de cérium et de lanthane sont solubles dans l'eau. Le procédé de préparation de ce sol consiste à introduire, en continu, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans une seconde solution d'ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2; à contrôler au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur constante et inférieure à 2; à séparer le précipité du milieu de réaction et à le remettre en dispersion dans l'eau puis à ajouter à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

PTO/PCT Rec'd 17 DEC 2001

WO 00/76918 A1



**SOL D'UN PHOSPHATE DE CERIUM ET/OU DE LANTHANE. PROCEDE DE  
PREPARATION ET UTILISATION EN POLISSAGE**

**RHODIA CHIMIE**

5

La présente invention concerne un sol d'un phosphate de cérium et/ou de lanthane, un procédé de préparation d'un tel sol et l'utilisation de ce sol en polissage notamment.

Le développement de l'industrie de l'électronique nécessite l'utilisation de plus en plus importante de compositions pour le polissage de diverses pièces comme les  
10 disques ou les composés diélectriques. Ces compositions se présentent sous la forme de suspensions et elles doivent répondre à un certain nombre de caractéristiques. Par exemple, elles doivent offrir un taux d'enlèvement de matière élevé qui traduit leur capacité abrasive. Elles doivent aussi présenter une défektivité la plus basse possible, on entend par défektivité le taux de rayures que présente le substrat une fois traité par la  
15 composition. On peut aussi demander une certaine sélectivité de la composition vis à vis d'un métal. On comprend donc que la mise au point de ces compositions est un problème complexe.

Il existe donc un besoin pour ces compositions de polissage.

L'objet de l'invention est de fournir de telles compositions et un procédé de  
20 préparation de celles-ci.

Dans ce but, le sol selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend :

- une phase aqueuse;
- des particules d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane;
- 25 - un acide autre que l'acide phosphorique dont les sels de cérium et de lanthane sont solubles dans l'eau.

Par ailleurs, l'invention concerne aussi un procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane qui, selon un premier mode de réalisation, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :  
30 on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions phosphates dans un rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2; on procède à un mûrissement du précipité ainsi obtenu si la valeur du pH du milieu de réaction est comprise entre 2 et 6; on sépare le précipité du milieu de réaction; on remet en dispersion dans l'eau ledit  
35 précipité; on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

Selon un second mode de réalisation de l'invention, le procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane, est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes : on introduit, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans  
5 une seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2; les ions phosphates étant présents dans une quantité telle que le rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare est supérieur à 1; on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2; on sépare le précipité du milieu de réaction; on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité; on  
10 ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers  
15 exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

L'invention concerne un sol d'un phosphate de terre rare, la terre rare étant le cérium ou le lanthane et plus précisément d'un orthophosphate de formule  $\text{LnPO}_4$ , Ln désignant la terre rare. Cet orthophosphate est hydraté et il présente une structure hexagonale. L'invention s'applique bien entendu aux phosphates mixtes de cérium et de  
20 lanthane  $(\text{La,Ce})\text{PO}_4$  et le terme phosphate de terre rare sera utilisé d'une manière générale dans le reste de la description dans le sens qui vient d'être donné dans le présent paragraphe.

Pour la suite de la description, l'expression sol ou dispersion colloïdale de phosphate de terre rare désigne tout système constitué de fines particules solides de  
25 dimensions colloïdales à base de ce phosphate en suspension dans une phase liquide, ledit phosphate pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates, des citrates ou des ammoniums. On notera que dans de telles dispersions, le phosphate peut se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la forme d'ions et  
30 sous la forme de colloïdes.

Les particules de phosphate de terre rare présentent généralement un diamètre moyen d'au plus 200nm. Ces particules sont constituées de l'agglomération de cristaux élémentaires, généralement de forme aciculaire, de 5nm à 20nm d'épaisseur environ et de longueur de quelques dizaines de nanomètres, notamment comprise entre environ  
35 25nm et environ 200nm. On précise ici que le diamètre moyen des particules ou colloïdes est mesuré par analyse granulométrique Sédigraph et que les formes et dimensions des cristaux élémentaires sont déterminées par microscopie électronique.

Selon une caractéristique de l'invention, le sol contient en outre un acide. Cet acide est un acide autre que l'acide phosphorique. Il s'agit d'un acide choisi parmi ceux dont les sels de lanthane et de cérium sont solubles dans l'eau. Cet acide peut être notamment un acide organique. Cet acide peut plus particulièrement être choisi parmi ceux dont le pKa est d'au moins 3. On peut citer à titre d'exemples l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide propionique. L'acide peut être présent sous une forme quelconque, dissociée ou non dissociée.

Le sol de l'invention présente de préférence un pH d'au moins 4. Ce pH peut être plus particulièrement compris entre 4 et 6 et encore plus particulièrement entre 4,5 et 5,5. La valeur du pH du sol peut être fixée à des valeurs différentes en fonction du pKa de l'acide utilisé.

La concentration du sol peut varier dans de larges limites par exemple entre 0,01 et 2 moles de  $\text{LnPO}_4$  par litre.

Le procédé de préparation du sol de l'invention va maintenant être décrit. Ce procédé peut être mis en œuvre selon deux modes de réalisation.

Le premier mode de réalisation correspond à un procédé du type de celui décrit dans la demande de brevet européen EP-A-498689 dont l'enseignement est incorporé ici.

Comme indiqué plus haut, ce premier mode comprend une première étape dans laquelle on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions phosphates dans un rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2.

Les sels de terres rares convenables sont notamment les sels solubles en milieu aqueux, comme par exemple les nitrates, chlorures, acétates, carboxylates, ou un mélange de ceux-ci.

Les ions phosphates destinés à réagir avec la solution des sels de terres rares peuvent être apportés par des composés purs ou en solution, comme par exemple l'acide phosphorique, les phosphates d'alcalins ou d'autres éléments métalliques donnant avec les anions associés aux terres rares un composé soluble. Les ions phosphates sont ajoutés de préférence sous forme d'une solution d'un phosphate d'ammonium qui peut être plus particulièrement le phosphate diammonique ou monoammonique.

Les ions phosphates sont présents en quantité telle que l'on ait dans le milieu de réaction un rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare supérieur à 1, et avantageusement compris entre 1,1 et 3.

Par "pH contrôlé", on entend un maintien du pH du milieu de précipitation à une certaine valeur, constante ou sensiblement constante, par addition de composés basiques ou de solutions tampons, dans le milieu. Le pH du milieu variera ainsi d'au plus

0,5 unité de pH autour de la valeur de consigne fixée, et de préférence encore d'au plus 0,1 unité de pH autour de cette valeur.

Le mélange de la solution du sel de terre rare et des ions phosphates produit un précipité. Le précipité subit un mûrissement dans le milieu de précipitation, après la fin  
5 du mélange, pendant une durée qui peut varier, par exemple, entre 15min environ et 10 heures environ, et ceci quand la précipitation a été faite à un pH compris entre 2 et 6 environ. Ce mûrissement permet d'obtenir un produit qui est filtrable. Cette étape de mûrissement n'est pas nécessaire quand le pH du milieu de précipitation est supérieur à 6. Toutefois, il peut être mis en œuvre ce qui permet d'améliorer encore la filtrabilité du  
10 précipité. Le mûrissement peut être effectué à une température quelconque, par exemple comprise entre 15°C et 100°C.

Le contrôle du pH est avantageusement réalisé par addition d'un composé basique. Comme composé basique convenable, on peut citer, à titre d'exemples, les hydroxydes métalliques (NaOH, KOH, CaOH<sub>2</sub>,....) ou l'hydroxyde d'ammonium, ou tout  
15 autre composé basique dont les espèces le constituant ne formeront aucun précipité lors de leur addition dans le milieu réactionnel, par combinaison avec une des espèces par ailleurs contenues dans ce milieu, et permettant un contrôle du pH du milieu de précipitation. Un composé basique préféré de l'invention est l'ammoniac, mis en œuvre avantageusement sous forme de solution aqueuse.

20 La précipitation est réalisée de préférence en milieu aqueux à une température qui n'est pas critique et qui est comprise, avantageusement, entre la température ambiante (15°C - 25°C) et 100°C. Cette précipitation a lieu sous agitation du milieu de réaction.

Le précipité obtenu peut être séparé du milieu réactionnel par tout moyen convenable, notamment par filtration. Il peut être lavé par exemple avec de l'eau pour  
25 éliminer d'éventuelles impuretés.

Le précipité est ensuite remis en dispersion dans l'eau. On ajoute enfin à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité autre que l'acide phosphorique dans une quantité telle que le rapport molaire final PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/terre rare dans la dispersion soit égal à 1. Cette addition se fait sous agitation et,  
30 éventuellement, à chaud. On peut effectuer un mûrissement d'une durée comprise entre 15 minutes et 1 heure.

On obtient à l'issue de cette dernière étape la dispersion ou le sol de phosphate de terre rare selon l'invention. Ce sol est stable.

Le procédé de préparation peut aussi être mis en œuvre selon un deuxième mode  
35 de réalisation qui est un mode préféré. Ce deuxième mode correspond au procédé décrit dans la demande de brevet EP-A-581622 dont l'enseignement est incorporé ici.

La première étape de ce procédé consiste à introduire, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans une

seconde solution contenant des ions phosphates et présentant un pH initial inférieur à 2; on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2.

5 Tout ce qui a été dit plus haut dans le cas du premier mode de réalisation pour les paramètres de précipitation et notamment au sujet des sels de terres rare, des ions phosphates (rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare supérieur à 1) et du contrôle du pH s'applique aussi ici.

10 On précisera cependant qu'un certain ordre d'introduction des réactifs doit être respecté, et, plus précisément encore, la solution de sels solubles de la ou des terres rares doit être introduite, progressivement et en continu, dans la solution contenant les ions phosphates. On précisera aussi que la solution contenant les ions phosphates doit présenter initialement (c'est à dire avant le début de l'introduction de la solution de sels de terres rares) un pH inférieur à 2, et de préférence compris entre 1 et 2. Aussi, si la solution utilisée ne présente pas naturellement un tel pH, ce dernier est amené à la  
15 valeur convenable désirée soit par ajout d'une base (par exemple de l'ammoniaque, dans le cas d'une solution initiale d'acide phosphorique) soit par ajout d'un acide (par exemple de l'acide nitrique, dans le cas d'une solution initiale de phosphate diammonique).

Par la suite, au cours de l'introduction de la solution contenant le ou les sels de terres rares, le pH du milieu de précipitation diminue progressivement; aussi, pour  
20 maintenir le pH du milieu de précipitation à la valeur constante de travail désirée, laquelle doit être inférieure à 2 et de préférence comprise entre 1 et 2, on introduit simultanément dans ce milieu un composé basique.

A l'issue de la réaction, on recueille un précipité qui est traité de la même manière que celle décrite dans le cas du premier mode pour obtenir le sol de l'invention.

25 L'invention concerne aussi une suspension pour polissage comprenant un sol tel que décrit plus haut ou encore un sol tel qu'obtenu par les procédés décrits précédemment. Cette suspension peut être utilisée au polissage du verre, par exemple dans l'industrie de la cristallerie, de la glacerie, du verre plat, des écrans de télévision, des lunettes, ou encore au polissage des matières céramiques ou autres matériaux de  
30 type vitreux. Cette suspension peut aussi être utilisée tout particulièrement pour le polissage de type CMP dans l'industrie de l'électronique. Dans ce cas, elle est particulièrement adaptée au polissage des substrats métalliques entrant dans la constitution des microprocesseurs, ces substrats pouvant être en cuivre, en aluminium, en nitrure de titane ou en tungstène.

35 Généralement, de tels suspensions comprennent, outre le composé à propriété abrasive comme le sol de l'invention, des additifs comme un dispersant ou un oxydant.

Le sol de l'invention peut être utilisé aussi sur un substrat en tant qu'agent anticorrosion, par exemple sur des substrats métalliques et notamment des substrats en acier.

5 L'état du substrat avant le traitement ne nécessite pas d'intervention particulière, si ce n'est les traitements classiques de dégraissage et de nettoyage. Les substrats peuvent être ou non pré-oxydés.

Le dépôt sur le substrat peut être réalisé directement à partir du sol en utilisant des techniques classiques de revêtement du type trempage ou pulvérisation par exemple.

Le substrat doit être ensuite traité thermiquement afin d'éliminer l'eau notamment.

10 Le traitement thermique se fait généralement à une température d'au plus 600°C. Cette température peut être plus basse, par exemple d'au plus 400°C, en fonction de la nature des substrats.

Le sol de l'invention peut être utilisé enfin comme agent anti-UV, par exemple dans les plastiques.

15 Des exemples non limitatifs vont maintenant être donnés.

#### EXEMPLE 1

Cet exemple concerne la préparation d'un sol de phosphate de cérium selon l'invention.

20 On part d'une solution d'acide phosphorique à 2mol/l, chauffée à 60°C et préneutralisée à un pH de 1,5 par de l'ammoniaque à 6mol/l. On y ajoute en continu et en une heure une solution de nitrate de cérium à 2mol/l. La quantité de solution est déterminée pour avoir un rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare de 1,1. Le pH du milieu réactionnel est régulé à 1,5 par addition d'ammoniaque de concentration de 6mol/l. La  
25 concentration finale en phosphate de cérium précipité est de 0,75mol/l.

On mûrit le mélange réactionnel 30 minutes à 60°C. On filtre puis on lave à l'eau froide. On sèche sur un Buchner pendant 15 minutes.

Le phosphate humide obtenu présente un excès d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  de  $0,6 \cdot 10^{-3}$  mole/g. 4,5kg de ce phosphate sont dispersés dans 30l d'eau permutée, puis après agitation, on  
30 rajoute 974g d'acétate de cérium de façon que le rapport  $\text{PO}_4^{3-}$ /Ce soit ramené à 1.

On laisse mûrir le mélange 30 minutes à température ambiante.

La concentration finale du sol est de 100g/l en phosphate de cérium, le pH est de 4,8.

L'analyse par microscopie MET montre que le phosphate se présente sous forme  
35 de particules constituées de cristaux aciculaires de longueur allant jusqu'à 170nm et de largeur comprise entre 5 et 20nm.



## EXEMPLE 2

On procède comme dans l'exemple 1 jusqu'à l'obtention d'un phosphate de cérium humide présentant un excès d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  de  $0,5 \cdot 10^{-3}$  mole/g de phosphate de cérium humide par rapport à la stœchiométrie exacte.

- 5        189g de ce phosphate de cérium sont dispersés dans 1 litre d'eau permutée sous agitation et à 20°C.

On ajoute à cette dispersion à 20°C et sous agitation 55g de nitrate de cérium en solution, de façon que le rapport  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare soit ramené à 1.

Le mélange subit un mûrissement de 30min à 20°C.

- 10       La concentration finale de ce sol est de 110g/l en phosphate de cérium et son pH est de 1,4.

## EXEMPLE 3

- 15       Cet exemple concerne la préparation d'un sol de phosphate de lanthane selon l'invention.

La précipitation du phosphate de lanthane est identique à celle du phosphate de cérium des exemples précédents. Le phosphate de lanthane humide obtenu présente un excès d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  de  $6,6 \cdot 10^{-4}$  mole/g de phosphate de lanthane humide par rapport à la stœchiométrie exacte.

- 20       170 g de phosphate de lanthane humide sont dispersés dans 1,1 litres d'eau permutée sous agitation et à 20°C.

On ajoute à cette dispersion à 20°C et sous agitation 24 g d'acétate de lanthane  $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 1,3\text{H}_2\text{O}$ , de façon que le rapport  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare soit ramené à 1.

Le mélange subit un mûrissement de 30min à 20°C.

- 25       La concentration finale de ce sol est de 100g/l en phosphate de lanthane et son pH est de 4,5.

## EXEMPLE 4

- 30       On part d'un phosphate de lanthane humide obtenu comme dans l'exemple 3 mais présentant un excès d'ions  $\text{PO}_4^{3-}$  de  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mole/g de phosphate de lanthane humide par rapport à la stœchiométrie exacte.

113,6g de ce phosphate de lanthane sont dispersés dans 0,74 litre d'eau permutée sous agitation et à 20°C.

- 35       On ajoute à cette dispersion à 20°C et sous agitation 26,8g de nitrate de lanthane en solution, de façon que le rapport  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare soit ramené à 1.

Le mélange subit un mûrissement de 20min à 20°C.

La concentration finale de ce sol est de 100g/l en phosphate de lanthane et son pH est de 1,36.

**EXEMPLE 5**

Cet exemple concerne l'utilisation du sol de l'exemple 1 dans le polissage.

5 Le polissage est effectué sur des substrats (wafers) revêtus de tungstène, de nitrure de titane, de cuivre ou d'aluminium.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

Machine LOGITECH PM5 CMP, avec analyse de planéarité sur 4 points;

Force de pression de 2psi ( $1,4 \cdot 10^4$ Pa);

Concentration du sol : 1% en poids; débit de sol : 100ml/min;

10 Vitesse du plateau : 33t/min

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

Substrat	Al	TiN <sub>2</sub>	Cu	W
Taux d'enlèvement en Å/min	5200	66	1410	21

## REVENDICATIONS

5 1- Sol caractérisé en ce qu'il comprend :

- une phase aqueuse;
  - des particules d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane;
  - un acide autre que l'acide phosphorique dont les sels de cérium et de lanthane sont
- 10 solubles dans l'eau.

2- Sol selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'acide précité est choisi parmi les acides de pKa d'au moins 3.

15 3- Sol selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'acide précité est choisi parmi l'acide nitrique, l'acide acétique, l'acide formique, l'acide citrique, l'acide propionique.

20 4- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il présente un pH d'au moins 4, plus particulièrement compris entre 4 et 6.

5- Sol selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules de phosphate de terre rare sont constituées de cristaux élémentaires de 5nm à 20nm d'épaisseur et de longueur comprise entre 25nm et 200nm.

25

6- Procédé de préparation d'un sol d'un phosphate d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on mélange une solution de sels d'au moins une terre rare précitée avec des ions phosphates dans un rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare supérieur à 1 avec contrôle du pH

30 du milieu de réaction à une valeur supérieure à 2;

- on procède à un mûrissement du précipité ainsi obtenu si la valeur du pH du milieu de réaction est comprise entre 2 et 6;
- on sépare le précipité du milieu de réaction;
- on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité;

35 - on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

7- Procédé de préparation d'un sol d'un phosphat d'au moins une terre rare choisie parmi le cérium et le lanthane, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on introduit, en continu et sous agitation, une première solution de sels d'au moins une terre rare précitée, dans une seconde solution contenant des ions phosphates et
- 5 présentant un pH initial inférieur à 2, les ions phosphates étant présents dans une quantité telle que le rapport molaire  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare est supérieur à 1;
- on contrôle au cours de la précipitation le pH du milieu de précipitation à une valeur sensiblement constante et inférieure à 2;
- on sépare le précipité du milieu de réaction;
- 10 - on remet en dispersion dans l'eau ledit précipité;
- on ajoute à la dispersion ainsi obtenue au moins un sel de la terre rare précitée et de l'acide précité dans une quantité telle que le rapport molaire final  $\text{PO}_4^{3-}$ /terre rare dans la dispersion soit égal à 1.

- 15 8- Procédé selon l'une des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que le contrôle du pH du milieu de précipitation est réalisé par addition d'un composé basique.

9- Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que ledit composé basique est l'hydroxyde d'ammonium.

20

10- Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, caractérisé en ce que lesdits ions phosphates sont sous forme d'une solution d'un phosphate d'ammonium, plus particulièrement le phosphate monoammonique et le phosphate diammonique.

- 25 11- Suspension pour polissage, caractérisée en ce qu'elle comprend un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.

- 30 12- Utilisation sur un substrat comme agent anticorrosion d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.

13- Utilisation comme agent anti-UV d'un sol selon l'une des revendications 1 à 5 ou d'un sol tel qu'obtenu par le procédé selon l'une des revendications 6 à 10.

35

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C01B25/37 C01B25/45 C23C18/12 C09K3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BOAKYE E ET AL: "Porous aluminum oxide and lanthanum phosphate fiber coatings" PROCEEDINGS OF THE 1996 20TH ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES, ADVANCED CERAMICS, MATERIALS, AND STRUCTURES - B;COCOA BEACH, FL, USA JAN 7-11 1996, vol. 17, no. 4, 1996, pages 53-60, XP002129770 Ceram Eng Sci Proc;Ceramic Engineering and Science Proceedings 1996 American Ceramic Soc, Westerville, OH, USA * page 52, abstract * page 54, paragraph 2	1,3
A	---	6,7,10
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2000

Date of mailing of the international search report

23/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rigondaud, B

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal J Application No

PCT/FR 00/01651

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PENG CHEN ET AL: "Synthesis and characterization of lanthanum phosphate sol for fibre coating"  JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 15 JULY 1997, CHAPMAN &amp; HALL, UK,  vol. 32, no. 14, pages 3863-3867,  XP002129771  ISSN: 0022-2461  page 3863 -page 3864</p>	1,6,7
A	<p>EP 0 902 103 A (NIPPON STEEL CORP)  17 March 1999 (1999-03-17)  claims 1-6,13-18,25-30  page 4, line 42 -page 5, line 48  tables 1,2</p>	1,6,12
A	<p>EP 0 498 689 A (RHONE POULENC CHIMIE)  12 August 1992 (1992-08-12)  cited in the application  claims 9,10</p>	6
A	<p>EP 0 581 622 A (RHONE POULENC CHIMIE)  2 February 1994 (1994-02-02)  cited in the application  claims 1-22</p>	7
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 3,  20 July 1998 (1998-07-20)  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 31047,  SHJI HIROMASA ET AL.:  "Corrosion-resistant surface-treated metal sheets with high chromium leaching resistance"  XP002129788  abstract  &amp; JP 10 147888 A (NIPPON STEEL CORP.)  2 June 1998 (1998-06-02)</p>	1,12
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 18,  3 May 1999 (1999-05-03)  Columbus, Ohio, US;  abstract no. 240413,  SHOJI HIROMASA ET AL.: "Surface-treated metal material having corrosion-resistant coating"  XP002129789  abstract  &amp; JP 11 061429 A (NIPPON STEEL CORP.)  5 March 1999 (1999-03-05)</p>	1,12
A	<p>EP 0 685 549 A (SHINETSU CHEMICAL CO)  6 December 1995 (1995-12-06)</p>	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/01651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0902103 A	17-03-1999	AU 716052 B AU 1558897 A CN 1213410 A WO 9728291 A	17-02-2000 22-08-1997 07-04-1999 07-08-1997
EP 0498689 A	12-08-1992	FR 2672281 A AT 158336 T CA 2060579 A DE 69222200 D DE 69222200 T HU 215557 B JP 2557765 B JP 4338105 A US 5562889 A US 5340556 A	07-08-1992 15-10-1997 05-08-1992 23-10-1997 12-03-1998 28-01-1999 27-11-1996 25-11-1992 08-10-1996 23-08-1994
EP 0581622 A	02-02-1994	FR 2694281 A AT 157330 T CA 2101456 A DE 69313381 D DE 69313381 T HU 68596 A JP 11268906 A JP 2914602 B JP 6171914 A US 5470503 A	04-02-1994 15-09-1997 30-01-1994 02-10-1997 12-02-1998 28-06-1995 05-10-1999 05-07-1999 21-06-1994 28-11-1995
JP 10147888 A	02-06-1998	NONE	
JP 11061429 A	05-03-1999	NONE	
EP 0685549 A	06-12-1995	JP 3027299 B JP 7315816 A DE 69514416 D US 5567403 A	27-03-2000 05-12-1995 17-02-2000 22-10-1996
JP 11166172 A	22-06-1999	NONE	
JP 10147887 A	02-06-1998	NONE	





# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01651

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C01B25/37 C01B25/45 C23C18/12 C09K3/14

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, INSPEC, COMPENDEX, CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BOAKYE E ET AL: "Porous aluminum oxide and lanthanum phosphate fiber coatings" PROCEEDINGS OF THE 1996 20TH ANNUAL CONFERENCE ON COMPOSITES, ADVANCED CERAMICS, MATERIALS, AND STRUCTURES - B; COCOA BEACH, FL, USA JAN 7-11 1996, vol. 17, no. 4, 1996, pages 53-60, XP002129770 Ceram Eng Sci Proc; Ceramic Engineering and Science Proceedings 1996 American Ceramic Soc, Westerville, OH, USA * page 52, abstract * page 54, alinéa 2	1,3
A	--- -/-	6,7,10

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### ° Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 août 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

23/08/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Rigondaud, B

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR 00/01651

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>PENG CHEN ET AL: "Synthesis and characterization of lanthanum phosphate sol for fibre coating" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, 15 JULY 1997, CHAPMAN &amp; HALL, UK, vol. 32, no. 14, pages 3863-3867, XP002129771 ISSN: 0022-2461 page 3863 -page 3864</p>	1,6,7
A	<p>EP 0 902 103 A (NIPPON STEEL CORP) 17 mars 1999 (1999-03-17) revendications 1-6,13-18,25-30 page 4, ligne 42 -page 5, ligne 48 tableaux 1,2</p>	1,6,12
A	<p>EP 0 498 689 A (RHONE POULENC CHIMIE) 12 août 1992 (1992-08-12) cité dans la demande revendications 9,10</p>	6
A	<p>EP 0 581 622 A (RHONE POULENC CHIMIE) 2 février 1994 (1994-02-02) cité dans la demande revendications 1-22</p>	7
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 3, 20 juillet 1998 (1998-07-20) Columbus, Ohio, US; abstract no. 31047, SHJI HIROMASA ET AL.: "Corrosion-resistant surface-treated metal sheets with high chromium leaching resistance" XP002129788 abrégé &amp; JP 10 147888 A (NIPPON STEEL CORP.) 2 juin 1998 (1998-06-02)</p>	1,12
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 130, no. 18, 3 mai 1999 (1999-05-03) Columbus, Ohio, US; abstract no. 240413, SHOJI HIROMASA ET AL.: "Surface-treated metal material having corrosion-resistant coating" XP002129789 abrégé &amp; JP 11 061429 A (NIPPON STEEL CORP.) 5 mars 1999 (1999-03-05)</p>	1,12
A	<p>EP 0 685 549 A (SHINETSU CHEMICAL CO) 6 décembre 1995 (1995-12-06)</p>	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 00/01651

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0902103 A	17-03-1999	AU 716052 B	17-02-2000
		AU 1558897 A	22-08-1997
		CN 1213410 A	07-04-1999
		WO 9728291 A	07-08-1997
EP 0498689 A	12-08-1992	FR 2672281 A	07-08-1992
		AT 158336 T	15-10-1997
		CA 2060579 A	05-08-1992
		DE 69222200 D	23-10-1997
		DE 69222200 T	12-03-1998
		HU 215557 B	28-01-1999
		JP 2557765 B	27-11-1996
		JP 4338105 A	25-11-1992
		US 5562889 A	08-10-1996
		US 5340556 A	23-08-1994
EP 0581622 A	02-02-1994	FR 2694281 A	04-02-1994
		AT 157330 T	15-09-1997
		CA 2101456 A	30-01-1994
		DE 69313381 D	02-10-1997
		DE 69313381 T	12-02-1998
		HU 68596 A	28-06-1995
		JP 11268906 A	05-10-1999
		JP 2914602 B	05-07-1999
		JP 6171914 A	21-06-1994
		US 5470503 A	28-11-1995
JP 10147888 A	02-06-1998	AUCUN	
JP 11061429 A	05-03-1999	AUCUN	
EP 0685549 A	06-12-1995	JP 3027299 B	27-03-2000
		JP 7315816 A	05-12-1995
		DE 69514416 D	17-02-2000
		US 5567403 A	22-10-1996
JP 11166172 A	22-06-1999	AUCUN	
JP 10147887 A	02-06-1998	AUCUN	

